

1P063

アルカリ置換ゼオライトを用いた MALDI-MS 法の研究

(首都大院・理工) 鈴木淳也 佐藤朝美 藤野竜也 橋本健朗

Mechanism of MALDI-MS method with alkali-substituted zeolite matrix

(Tokyo Metropolitan Univ.) Jyunya Suzuki, Asami Sato, Tatsuya Fujino, Kenro Hashimoto

【序】 MALDI-MS(マトリクス支援レーザー脱離イオン化質量分析法)は試料物質に対してマトリクスを過剰に入れることで、分析対象物質を主としてプロトン付加体として検出する質量分析手法で、近年生体高分子の分析等に広く活用されている。しかし、幾つかの問題も知られている。例えば、高分子量と低分子量の分析対象物が混合した試料では、レーザー照射による試料やマトリクスの分解物により、低分子量領域やマトリクス由来のピークが現れる領域のスペクトルが複雑になる。また、試料中に存在する無機塩から脱離したと考えられるアルカリイオンやその付加体のピークが観測されることが多いが、それらの由来、原因の解明も困難である。

本研究では、マトリクスや試料の分解を抑制し、分析物を意図的にアルカリイオンの付加体として検出すること目的として、一般に広く用いられているマトリクスである THAP (2,4,6-trihydroxyacetophenone)とアルカリ置換したゼオライトを混合した新規マトリクス分子を用いて MALDI-MS 測定を行い、上述の欠点が改善されたスペクトルの測定に成功した。またマトリクスイオンの生成機構について、実験と理論の両面で分子論的考察を行った[1]。

【実験】 ゼオライト(JRC-Z-HM20)を酢酸リチウム溶液中で加熱還流することでリチウム置換ゼオライト(LiM20)を調製した。調製した LiM20 の FT-IR スペクトルを測定し、非置換のゼオライトで 3610cm^{-1} 前後に高強度で観測される OH 伸縮振動バンドが消えていることから、ゼオライト中のプロトンはほぼ完全にリチウム置換されたと判断した。

マトリクスに LiM20 と THAP 複合体、試料に Phenobarbital (分子量 232.24)を用いて、MALDI-MS 測定を行った。図 1 に THAP/LiM20 を用いた場合(上)と THAP のみを用いた場合(下)の MALDI-MS スペクトルを示した。LiM20/THAP 複合体を用いることで分析対象イオンのピーク ($239 [\text{M}+\text{Li}]^+$)を、マトリクスイオンピーク ($175 [\text{THAP}+\text{Li}]^+$)から十分分離して高強度に検出できた。また THAP のみを用いると出現する解析困難な($191 [\text{THAP}+\text{Na}]^+$)のピークは、LiM20 を用いると消失している。

THAP を入れずに LiM20 と試料を用いて MALDI-MS 測定を行ったところ、試料イオンは検出されなかった。従って、THAP は試料に Li イオンを付着させるのに必須で、 $[\text{THAP}-\text{Li}]^+$ が生成し、その後試料にイオン移動していると考えられる。

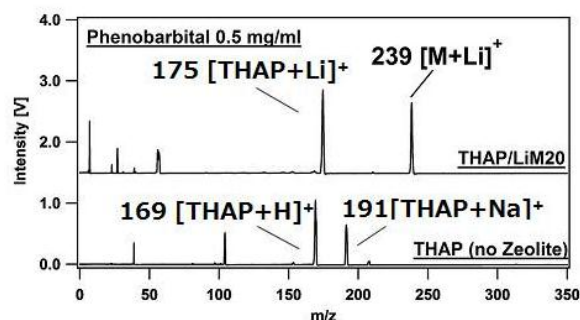


図 1 MALDI-MS スペクトル。(上)THAP/LiM20 を用いた場合。(下)THAP のみを用いた場合。

LiM20 を加熱乾燥し空孔中の水分を飛ばしてから THAP と混合させた (脱水内包処理) マトリクスと、加熱乾燥せず大気中で同様に処理をした (含水内包処理) マトリクスを用いて、それぞれ MALDI-MS スペクトルを測定した。結果を、図 2 に比較して示した。含水内包処理したマトリクスを用いると $[\text{THAP}+\text{H}]^+$ および $[\text{THAP}+\text{Li}]^+$ に帰属される 2 本のピークが高強度に検出されたのに対し (上)、脱水内包処理したマトリクスを用いると両方とも強度が著しく低下しほぼ検出されなかった (下)。このことから、分析物にイオン渡す前駆体である THAP のイオン付加体の生成には、水が必要であることが解った。また非アルカリ置換ゼオライトと重水を用いた実験で、THAP に付加するプロトンはゼオライトからではなく水由来であることが解っている。

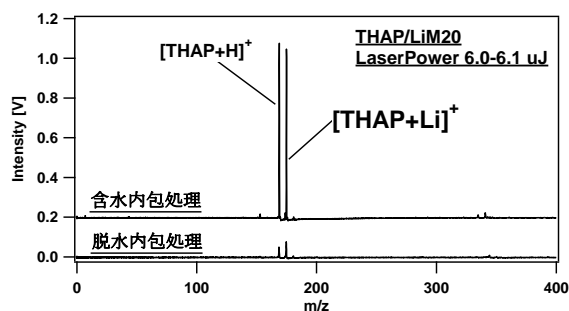


図 2 含水内包及び脱水内包処理をした THAP/LiM20 による MALDI-MS スペクトル

【量子化学計算】LiM20 を $(\text{AlH}_3\text{OLiSiH}_3)$ でモデル化し、THAP が LiM20 に吸着した構造を、B3LYP/6-31+G(d,p)法で計算した。また水 1 分子が共存する場合についても同様の計算を行った。図 3 にエネルギーの低い最適化構造を示した。

水がない場合は、THAP の分子内水素結合が切れ、リチウムが THAP の酸素原子を架橋した構造 0a が最安定で、THAP の構造を維持してリチウムと結合した 0b は 13.8kJ/mol 高かった。0a は実験の赤外吸収スペクトルをよく再現した。

水分子が共存した場合に得られた 1a から 1c はいずれも実験の赤外吸収スペクトルをよく再現したが、水とも結合したリチウムが THAP と結合した

1a が最安定であった。0a 中のリチウムが水和した構造の 1b は 5.1kJ/mol 高かった。また THAP..H₂O..LiM20 型の 1c はさらに 3.5kJ/mol 高かった。

一方、THAP のイオン付加体の基になると考えられる $[\text{THAP} + \text{Li}]^+ \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot [\text{Zeo}]^-$ 型イオン対構造の 1d と 1e は 1a より約 50kJ/mol 高かった。このエネルギー関係から、電子基底状態で THAP が LiM20 に吸着するだけで自発的に THAPLi⁺ の前駆構造に至ることは困難である。

非置換ゼオライトと THAP を用いた場合には、THAP の励起状態分子内プロトン移動がゼオライトからのプロトン引き抜きの引き金となり、水がそれを補助する機構と考えられている [2]。それを参考にすると、水なしの場合には分子内プロトン移動が起きない 0a が安定なため THAP のイオン付加体が生成しにくいことが示唆される。現在、水ありなしの両方について励起状態からの反応経路の探索研究を進めている。

[1]J. Suzuki, A. Sato, et al., Chem. Phys. Lett. *in press*.

[2]Y. Komori et al., J. Phys. Chem. C, 114(2010), 1593-1600.

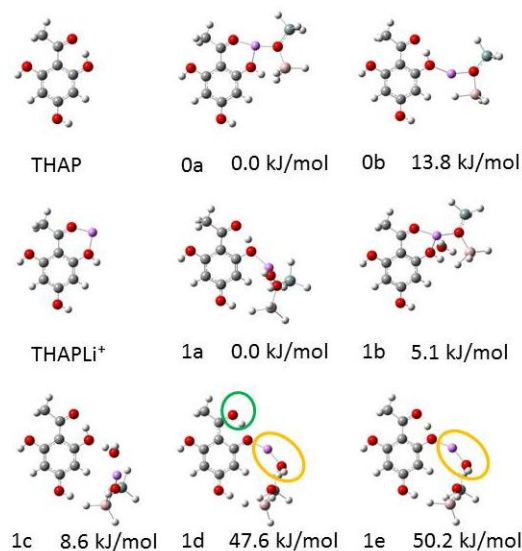


図 3 THAP/LiM20 吸着構造